

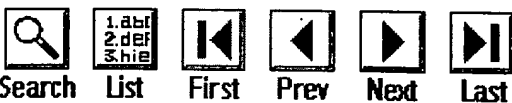
[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS&SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)**MicroPatent's Patent Index Database:** Record 1 of 2 [Individual Record of JP61203105A][Order This Patent](#) [Family Member\(s\)](#)**JP61203105A** ☒ **19860909** [FullText](#)**Title:** (ENG) POLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFIN**Abstract:** (ENG)

PURPOSE: To obtain an odorless uncolored polyolefin excellent in nonhaziness, by polymerizing an α -olefin in the presence of a specified catalyst.

CONSTITUTION: An α -olefin is polymerized at 40W100°C and a pressure of atmosphere W 40kg/cm²G for 10minW5hr in the presence of a catalyst prepared by mixing a complex (A) of an organomagnesium compound of formula I (wherein R 1is a 1W20C alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl), e.g., magnesium dimethoxide, with a Ti compound, with a trialkylaluminum (B) of formula II (wherein R2is a 1W10C alkyl) and a stereoregularity improver (C) comprising 1pt.wt. aromatic carboxylic ester (e.g., methyl benzoate) and 10W1pts.wt. Si-O bond-containing organosilicon compound (e. g., alkoxysilane) at such a mixing ratio that 0. 01W0.1mM/l of component A, 100W200mol of component B and 30W100mol of component C are present per mol of Ti in component A.

Application Number: JP 4278385 A**Application (Filing) Date:** 19850306**Priority Data:** JP 4278385 19850306 A X;**Inventor(s):** TANAKA AKIRA**Assignee/Applicant/Grantee:** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO**Original IPC (1-7):** C08F01000; C08F00464**Other Abstracts for Family Members:** DERABS C86-276526**Other Abstracts for This Document:** DERC86-276526**Patents Citing This One (2):**

- WO2005035596A1 20050421 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC US; BRADLEY JEFFERY S US; CHEN LINFENG US; SHEARD WILLIAM GEORGE US; ZUM MALLEN MICHAEL PHILIP US
CATALYST COMPOSITION WITH MONOCARBOXYLIC ACID ESTER INTERNAL DONOR AND PROPYLENE POLYMERIZATION PROCESS
- WO2005035595A1 20050421 DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC US; CAMPBELL RICHARD E JR US; CHEN LINFENG US
SELF LIMITING CATALYST COMPOSITION WITH DICARBOXYLIC ACID ESTER INTERNAL DONOR AND PROPYLENE POLYMERIZATION PROCESS

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-203105

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月9日

C 08 F 10/00
4/64

1 0 1

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 α -オレフィンの重合方法

⑮ 特 願 昭60-42783

⑯ 出 願 昭60(1985)3月6日

⑰ 発 明 者 田 中 明 市原市姉崎2326番地
⑱ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

 α -オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

(A) マグネシウム化合物とチタン化合物の複合体、(B) 有機アルミニウム化合物および (C) 立体規則性向上剤を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンを重合する方法において、(A) 成分のマグネシウム化合物として一般式 $Mg(OR^1)_2$ (式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基あるいはアラルキル基を示す。) で表わされる有機マグネシウム化合物を用い、(B) 成分として一般式 AlR^2_3 (式中、 R^2 は炭素数1~10のアルキル基を示す。) で表わされるトリアルキルアルミニウムを用い、(C) 成分として (i) 芳香族カルボン酸エステルと (ii) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の混合物を用いることを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は α -オレフィンの重合方法に関し、詳しくは臭いや着色がなく、かつヘイズがすぐれ、フィルム資材として有用なポリプロピレン等のポリオレフィンを製造する方法に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

従来からプロピレン等の α -オレフィンを重合する方法は様々なものがあり、例えば塩化マグネシウム担体にチタンを担持した複合体、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライドおよび芳香族カルボン酸エステルからなる触媒を用いて高活性、高立体規則性のポリオレフィンを製造する方法が知られている。

しかしながら、上述の方法では塩化マグネシウムやアルキルアルミニウムハライド起因するハロゲンによる着色ならびに芳香族カルボン酸エステルに起因する臭いやヘイズの問題がある。このうち、臭いやヘイズについては、近年開発された有機ケイ素化合物と芳香族カルボン酸エステルとを

併用する方法によりある程度解決されている（特開昭59-64602号公報および特開昭59-91104号公報）。しかし、塩素等のハロゲンによるポリオレフィンの着色の問題は未だ解決されていない。

そこで本発明者は、上記従来技術の問題点を解消し、無洗浄プロセスにおいても臭いがなくヘイズにすぐれるとともに、着色のない高立体規則性のポリオレフィンを高活性にて製造する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

〔問題点を解決するための手段〕

その結果、触媒成分におけるマグネシウム化合物として特定の有機マグネシウム化合物を用いるとともに、有機アルミニウム化合物としてアルキルアルミニウムハライドを用いずにトリアルキルアルミニウムのみを用い、さらに芳香族カルボン酸エステルと有機ケイ素化合物を用いることにより、目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、(A) マグネシウム化合物と

R'は前記のとおり。) で表わされる有機マグネシウム化合物を用いる。具体的にはマグネシウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジプロポキシド、マグネシウムジブトキシド、マグネシウムジシクロヘキソキシドなどのマグネシウムジアルコキシドをはじめ、マグネシウムジフェノキシド、マグネシウムジベンゾキシド等様々なものを挙げることができる。また、これらの有機マグネシウム化合物は市販のものを使用することができるが、金属マグネシウムとアルコールの反応により製造したものを用いてもよい。

本発明に用いる触媒の (A) 成分はマグネシウム化合物とチタン化合物の複合体であるが、この複合体は上記有機マグネシウム化合物に各種のチタン化合物さらに所望により他の化合物を反応させ、様々な方法により調製される。そのうち最も好適なものとしては、特開昭57-63309号公報に開示されている固体生成物をあげることができる。つまり、この固体生成物は上述した一般式 $Mg(O.R')$ で表わされる有機マグネシウム化

チタン化合物の複合体、(B) 有機アルミニウム化合物および(C) 立体規則性向上剤を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンを重合する方法において、(A) 成分のマグネシウム化合物として一般式 $Mg(O.R')$ (式中、R'は炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基あるいはアラルキル基を示す。) で表わされる有機マグネシウム化合物を用い、(B) 成分として一般式 AlR^2 (式中、R²は炭素数1~10のアルキル基を示す。) で表わされるトリアルキルアルミニウムを用い、(C) 成分として (i) 芳香族カルボン酸エステルと (ii) Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の混合物を用いることを特徴とする α -オレフィンの重合方法を提供するものである。

本発明の方法に用いる触媒は上述の(A)、(B) および(C) 成分を主成分とするものであり、そのうち(A) 成分はマグネシウム化合物とチタン化合物の複合体である。ここで本発明では、上記マグネシウム化合物として一般式 $Mg(O.R')$ (式中、

化合物を電子供与性化合物と接触させ、次いで一般式 $Ti(O.R^2)_n.X'$ (式中、R²は炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基を示し、nは0以上4未満の実数であり、X'はハロゲン原子を示す。) で表わされるハロゲン含有4価チタン化合物と2回以上反応させることによって得られるものである。この際に用いる電子供与性化合物やハロゲン含有4価チタン化合物、あるいは接触反応の条件等については、特開昭57-63309号公報に開示されているとおりである。

次に、(B) 成分である有機アルミニウム化合物としては、前述した如く一般式 AlR^2 (式中、R²は前記のとおり。) で表わされるトリアルキルアルミニウムが用いられる。このトリアルキルアルミニウムの具体例をあげれば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどがある。なおここで、トリアルキルアルミニウムの代わりに

アルミニウムトリハライド、モノアルキルアルミニウムジハライドやジアルキルアルミニウムモノハライドなどのハロゲン含有アルミニウム化合物を用いると、得られるポリオレフィンが着色されたものとなり好ましくない。

さらに、本発明の触媒の(C)成分である立体規則性向上剤としては前述した如く(i)芳香族カルボン酸エステルと(ii)Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の混合物が用いられる。ここで(i)芳香族カルボン酸エステルは様々なものが使用可能であるが具体的には安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸プロピル、トルイル酸ブチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸ブチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブトキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸

有する有機ケイ素化合物に変換させたものがあげられ、例えばSiC₂とアルコールとの併用が考えられる。

上記Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の具体的化合物を示せば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、p-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニ

ルエチルなど各種のものがあげられる。

一方、(ii)Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物としては、これも様々なものが使用可能であり、例えばアルコキシシラン、アリーロキシシランなどがある。このような例としては、一般式 $R^m Si(OR^s)_{4-m}$ 。(式中、 R^s はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基あるいはハロゲンを示し、 R^s はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基あるいはアルコキシアルキル基を示す。またmは $0 \leq m \leq 3$ である。但し、m個の R^s 、(4-m)個の OR^s はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。)で表わされるケイ酸エステルを挙げることができる。また他の例としては、 OR^s 基を有するシロキサン類あるいはカルボン酸のシリルエステルなどがある。さらに、他の例として、Si-O-C結合を有しないケイ素化合物とO-C結合を有する化合物を予め反応させるかα-オレフィンの重合の際に反応させてSi-O-C結合を

ルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなどがある。これらの中で特に、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが好ましい。

本発明の触媒の(C)成分として、上述の(i)芳香族カルボン酸エステルと(ii)Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物の混合物が使用されるが、ここで両化合物の混合比は各種状況に応じて適宜定めればよく、特に制限はない。しかし、通常は(i)芳香族カルボン酸エステルと(ii)Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物のモル比として、前者：後者=1:10~1:1、好ましくは1:2~3:4の範囲で選定する。芳香族カルボン酸エステルの混合割合が小さすぎると

得られるポリオレフィンに臭いが生じるとともに透明性の劣ったものとなる。逆にこの混合割合が大きすぎると触媒の活性が低下し、また得られるポリオレフィンの立体規則性が低下する。

本発明の方法では、上述の(A)、(B)、(C)成分を主成分とする触媒を用いて α -オレフィンの重合を行なう。

α -オレフィンの重合にあたっては、反応系に(A)、(B)および(C)成分を加えると共に、この系に α -オレフィンを導入して重合反応を進行させればよい。

重合方法ならびに条件等は特に制限はなく、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれも可能であり、また連続重合、非連続重合等のいずれも可能である。触媒の各成分の添加量は、一般に(A)成分をチタン原子に換算して0.01~0.1ミリモル/ℓ、好ましくは0.01~0.05ミリモル/ℓとし、(B)成分を(A)成分中のチタン原子に対して100~200(モル比)、好ましくは140~170(モル比)とする。また、(C)

成分の添加量は(A)成分中のチタン原子に対して30~100(モル比)、好ましくは40~50(モル比)とすべきである。さらに反応系の α -オレフィン圧は大気圧~40kg/cm²G、好ましくは8~40kg/cm²Gであり、反応温度は40~100℃、好ましくは50~80℃である。重合に際しての分子量調節は公知の手段、例えば水素等により行なうことができる。なお、反応時間は10分間~5時間、好ましくは30分間~4時間の範囲で適宜選定すればよい。

本発明の方法で重合できる α -オレフィンは、様々なものがあるが、通常は一般式 $R^* - CH = CH_2$ 〔式中、 R^* は水素または炭素数1~20のアルキル基あるいはシクロアルキル基を示す。〕で表わされるもの、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィン類をはじめ、4-メチルペンテン-1等の分岐モノオレフィン類などがあり、さらにはブタジエン等のジエン類等をあげることでもでき、本発明は、これらの単独重合、あるいは各

種 α -オレフィン相互の共重合に有効に利用できる。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、用いる触媒の活性が極めて高く、しかも臭いや着色がなく、ヘイズのすぐれたポリオレフィンが洗浄することなしに得られる。

したがって、本発明の方法によって得られるポリオレフィン、特にポリプロピレンが極めてすぐれた物性を有するものであって、フィルム資材等として好適に利用される。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

(1) マグネシウム化合物とチタン化合物の複合体の調製。

よく乾燥した500mℓ四つ口フラスコに、脱水精製したn-ヘプタン150mℓ、マグネシウムジエトキシド10.0g(88ミリモル)および

安息香酸エチル2.64g(17.6ミリモル)を加えて還流下1時間反応を行なった。次いで温度を70℃にして四塩化チタン83g(440ミリモル)を30分間で滴下し、さらに還流下3時間反応を行なった。その後、温度を80℃にして上澄液を抜き取り、n-ヘプタン250mℓを加え攪拌・静置し上澄液抜き出しを2回行なって洗浄した後、新たにn-ヘプタン150mℓを加え温度を70℃にして四塩化チタン83g(440ミリモル)を30分間で滴下し、還流下3時間反応を行なった。次いで温度を80℃にして上澄液を抜き取りn-ヘプタン250mℓを加えて洗浄を行なった。洗浄は塩素イオンが検出されなくなるまで繰り返し、固体状のマグネシウム化合物とチタン化合物の複合体を得た。比色法によりこの複合体のチタン担持量を測定したところ、26mg-Ti/g-複合体であった。

(2) プロピレンの重合

5ℓ容のステンレス鋼製オートクレーブに液化したプロピレン1500gとトリエチルアルミニ

ウム5ミリモル、フェニルトリメトキシシラン0.7ミリモル、パラトルイル酸メチル0.5ミリモルおよび上記(1)で得られた複合体をチタン原子として0.03ミリモルを加え70℃に昇温した。次いで水素を2.5 kg/cm²封入し、1時間重合を行なった。

この重合反応によって得られたポリプロピレンパウダーの立体規則性係数(I.I.)および触媒活性を測定した。またパウダー中の残留塩素量を蛍光X線により測定した。結果を第1表に示す。

続いて上記パウダーを押出機でペレット化し、次いでラボプラストミル(東洋精機製)にて厚さ30μのフィルムを成形し、このフィルムのヘイズを測定した。結果を第1表に示す。

なお、上述のI.I.および触媒活性の定義は以下のとおりである。

$$I.I. = \frac{\text{ポリマーの沸騰 } n\text{-ヘプタン不溶ポリマーの重量}}{\text{全生成ポリマーの重量}} \times 100(\%)$$

触媒活性：70℃、1時間の条件の重合でチタ

ンを抜き取りn-ヘプタンを加えて洗浄を行なった。洗浄はn-ヘプタン中にチタンが検出されなくなるまで繰り返す、マグネシウム化合物とチタン化合物の複合体を得た。

(2) プロピレンの重合

実施例1(2)において、マグネシウム化合物とチタン化合物の複合体として上記比較例1(1)で得られた複合体を用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1(2)において、フェニルトリメトキシシランを用いず、またパラトルイル酸メチルを1.5ミリモル用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

ン原子1gあたりに生成した全ポリマーの重量(kg)。

実施例2

実施例1(2)において、フェニルトリメトキシシランの代わりにジフェニルジエトキシシラン0.7ミリモルを用い、またパラトルイル酸メチルを0.5ミリモルに代えて0.42ミリモル用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を第1表に示す。

比較例1

(1) マグネシウム化合物とチタン化合物の複合体の調製。

市販の無水塩化マグネシウム500gと安息香酸ブチル150mlとをアルゴン雰囲気中でステンレス鋼製ボールミルに装入して、24時間粉碎した。

次に、得られた粉碎物の一部を四塩化チタン中に懸濁させ、80℃で2時間攪拌接触したのち、濾過によって固体成分を分離し、再び四塩化チタン中で80℃、2時間接触させた。次いで上澄液



第 1 表

	触媒活性 (kg-PP/g-Ti·hr)	I. I. (%)	残留塩素 (ppm)	ヘイズ* ¹ (%)	着色度* ²	臭い
実施例 1	186.0	95.3	44.3	8.6	無色	なし
" 2	192.0	94.8	43.0	8.8	無色	なし
比較例 1	172.2	95.7	217.7	9.1	濃黄色	なし
" 2	219.2	95.2	41.2	19.4	無色	異臭有り

* 1 J I S K 7 1 0 5 に準拠

* 2 巻取ったフィルムの端面を目視にて観察した。

手続補正書 (自発)

昭和61年3月27日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

トキシシラン」を「フェニルトリメトキシシラン」
に訂正する。

(以上)

1. 事件の表示

特願昭60-42783

2. 発明の名称

α-オレフィンの重合方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光石油化学株式会社

4. 代理人

⑩104

東京都中央区京橋1丁目1番10号

西勘ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 肇 郎

電話 (275) 0721 番



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書第17頁の11行目の「フェニルメ